

Abstract Attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48532

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00				
19/09				
C 0 3 C 3/06				
C 3 0 B 15/10				
H 0 1 L 21/22	5 0 1 M			
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号	特願平6-183195	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月4日	(72) 発明者	大塚 久利 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(72) 発明者	青山 武 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)
		最終頁に続く	

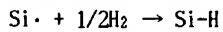
(54) 【発明の名称】 高粘性合成石英ガラス部材およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はシリコン単結晶引き上げ用ルツボなどに使用できる高粘性合成石英ガラス部材およびその製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明の高粘性合成石英ガラス部材は、水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で、歪点が1,130℃以上、OH基含有量が1 ppm 以下、塩素含有量が1 ppm 以下であることを特徴とするものであり、この製造方法はシラン化合物の直接火炎法によって製造された、水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上である合成石英ガラス部材を粉碎、粒度調整、洗浄の各工程を経て合成石英ガラス粉としたのち、これを真空下に1,500～1,900℃で電気熔融し、成型してなることを特徴とするものである。

検討した結果、これについてはシリコン中に水素分子を存在させると結晶欠陥としてのダングリングボンドに水素分子が入り込んで



となるので欠陥部分が補えることを見出し、このときのシリコン中の水素分子の導入はシリコンと接触する石英ガラス表面からシリコン結晶中に拡散させることが可能であることから、合成石英ガラス部材は水素分子を含有させることが必要とされるが、石英ガラスからシリコン単結晶中に熱拡散させるための水素分子含有量は 1×10^{16} molecules/cm³ 以上、好ましくは 1×10^{17} molecules/cm³ 以上とすればよいことが判った。

【0008】この水素分子含有合成石英ガラス部材の製造方法については、シラン化合物の酸水素火災中での火災加水分解で発生したシリカ微粒子を耐熱性担体上に堆積して多孔質シリカ母材を形成させ、これを電気炉で熔融ガラス化するスート法では水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以下となるので、この水素分子含有量を増加させるために高圧水素雰囲気下で加熱処理するとコストの高いものとなり、処理量も制約されるために工業的でなくなるし、プラズマ炎を利用したプラズマ法では製造プロセス中に水素が関与する過程がないために水素分子は殆ど含有されず、エステルシランの加水分解によるゾル・ゲル法でも水素分子は含有されない。

【0009】しかし、これについてはシラン化合物の酸水素火災中での火災加水分解で発生したシリカを耐熱性担体上に堆積させると共に熔融ガラス化する直接法によって合成石英ガラス部材を製造すると、この水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上になることが判ったので、本発明による合成石英ガラス部材の製造はこのシラン化合物の直接火災法によって行なうことが必要とされ、これによれば水素分子含有量が 1×10^{18} molecules/cm³ 以上のものも得ることができる。なお、この場合使用する原料ガスとしてのけい素化合物は、 SiH_4 、 H_2SiCl_2 、 HSiCl_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 、 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などが例示されるが、これらについては安価で容易に入手することができ、危険性も少なく、揮発性に富み、排ガス処理も容易であるということから、工業的には SiCl_4 、好ましくは $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 CH_3SiCl_3 を選択することがよい。

【0010】また、この方法で製造された合成石英ガラス部材は通常水酸基を 200~1,200ppm、塩素を 50~200ppm 含有しているが、この水酸基、塩素は合成石英ガラス部材の高温粘性を低下させる要因となるものであることから、これらはいずれも 1ppm 以下に低下させることが必要とされる。そのため、本発明においてはこの合成石英ガラス部材を粉碎、篩別して粒度が $600\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 100~ $600\mu\text{m}$ のものとしてから、必要に応じ精製、例えば磁選したのち、真空中、例えば 10^{-2} Torr 以

下において、1,000~1,200℃に加熱して吸着水分を蒸発させ、ついで昇温して 1,500~1,900℃という高温で熔融すると、水酸基含有量および塩素含有量がいずれもフリーなものとなるので、高温粘性が天然石英ガラスと同等以上のものになることを見出すと共に、このようにして得られた合成石英ガラスはその熱特性も歪点が 1.130℃以上で徐冷点が 1.220℃以上と電気溶融法による天然石英ガラスと同等以上のものになるということを確認した。

【0011】なお、この場合における合成石英ガラスの粒度は $600\mu\text{m}$ 以上では真空中での高温加熱でも水酸基量、塩素量がフリーになり難く、 $100\mu\text{m}$ 以下では扱いにくく作業性が悪くなるので 100~ $600\mu\text{m}$ とすることがよく、真空度は 0.1Torr 以上では十分な効果が得られないので、0.1Torr 以下とする必要がある。また、この吸着水分の蒸発温度も 1,000℃未満では充分でなく、1,200℃を超えると発泡などの問題があるので、1,000~1,200℃とすることが好ましいが、この時間は30分から5時間とするのが適当である。

【0012】さらに、この熔融温度も 1,500℃未満では粒子が熔融せず、したがって水酸基、塩素がフリーにならず、1,900℃以上とすると石英ガラスが昇華してしまうので、これは 1,500~1,900℃、好ましくは 1,700~1,900℃とすることが必要であり、この時間は5分~1時間が適当で、低温の場合は長くし、高温の場合は短くすればよい。また、このときの溶融法としては例えばアーク炎を使用してもよく、これによって天然石英ガラス製ルツボ生地の内面にこの合成石英ガラスを内張りとして形成させてもよいし、生地を含む全部を合成石英ガラスとして形成させてシリコン単結晶引き上げ用ルツボとしてもよい。

【0013】なお、このようにして製作した合成石英ガラス部材は水酸基含有量および塩素含有量が検出限界以下のものとなるし、ファイバーエロンゲーション法で熱特性を測定した結果、天然石英ガラスの電気溶融品と同等な歪点、徐冷点をもつものとなり、これを用いて製作したシリコン単結晶引き上げ用ルツボで、1,450℃で実際にシリコン単結晶を引き上げたのち、このウェーハのライフタイムを測定したところ、従来品より良好な結果が得られ、シリコン単結晶の製造歩留りも10~30%程向上させることができた。

【0014】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげるが、例中における合成石英ガラス部材の物性値は以下の方法による測定値を示したものである。

(OH基量の測定) IR(赤外線)測定器・IR-Spectrophotometer TypeA-3 [日本分光(株)製商品名]を用いて、OH基による吸収波長である $2.7\mu\text{m}$ のピーク高より概算する。[註…n. d. =検出されない(吸収ピーク見られず)]

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で、歪点が 1,130℃以上、OH基含有量が1 ppm 以下、塩素含有量が1 ppm 以下であることを特徴とする高粘度合成石英ガラス部材。

【請求項2】 シリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボとされる請求項1に記載した高粘度合成石英ガラス部材。

【請求項3】 半導体治具用石英ガラス部材とされる請求項1に記載した高粘度合成石英ガラス部材。

【請求項4】 シラン化合物の直接火炎法によって製造された、水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上である合成石英ガラス部材を粉碎、粒度調整、洗浄の各工程を経て合成石英ガラス粉としたのち、これを真空中に 1,500～1,900℃で電気熔融し、成型してなることを特徴とする高粘度合成石英ガラス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高粘度合成石英ガラス部材、特にはシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボ、半導体治具用石英ガラス部材などとして有用とされる高粘度合成石英ガラス部材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン単結晶引き上げ用ルツボは、合成石英ガラスでは高温耐熱性が劣るため使用できないことから、水晶などの天然石英ガラス粉を塩酸雰囲気下で加熱して純化处理し、Fe、Cu、Ni、Znなどの金属不純物類を減少させたのち、電気アーク炎で熔融してルツボを形成するという方法で製作されている。しかし、この天然石英ガラス製のルツボは純化处理に限界があつてこれは1 ppm ～10 ppm 程度までであり、例えば18インチφ以上の石英ルツボでシリコン単結晶を引き上げると、シリコン単結晶中に欠陥が生じ易く、OSFと称する固有欠陥などの発生率も一定せず、シリコン単結晶の製造歩留りが低下してしまい、その原因も特定できないという不利が生じている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そのため、この石英ガラス製のシリコン単結晶引き上げ用ルツボについては、ゾル・ゲル法で作製した高純度、高粘度合成石英ガラス粉を原料として合成石英ガラスルツボを形成する方法が提案されており（特開平 2-80329公報参照）、この合成石英ガラスは天然石英ガラスよりも金属不純物量が少ないことから、引き上げられたシリコン単結晶中の不純物量は従来品より減少するけれども、それでもまだ結晶中の欠陥量がそれ程抑制されないという問題点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した高粘度合成石英ガラス部材および

2

その製造方法に関するものであり、この高粘度合成石英ガラス部材は水素分子含有量がラマン分光光度計を用いた励起波長 488nmのArレーザ光で出力700mW、ホトマルR943-02（浜松ホトニクス社製）を使用するフォトカウンティング法で行なった際の検出限界である 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で、歪点が 1,130℃以上、OH基含有量が1 ppm 以下、塩素含有量が1 ppm 以下であることを特徴とするものであり、この製造方法はシラン化合物の直接火炎法によって製造された、水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上である合成石英ガラス部材を粉碎、粒度調整、洗浄の各工程を経て合成石英ガラス粉としたのち、これを真空中に1,500～1,900℃で電気熔融し、成型してなることを特徴とするものである。

【0005】すなわち、本発明者らはシリコン単結晶引き上げ用ルツボに使用し得る高温における粘度の高い合成石英ガラス部材を開発すべく種々検討した結果、これについてはこの合成石英ガラス部材を水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で歪点が 1,130℃以上、OH基含有量、塩素含有量がいずれも1 ppm 以下のものとする、このものは高純度で高温における粘度が例えば1,400℃で 10^{10} ポイズ以上となることを見出し、したがってこれをシリコン単結晶引き上げ用ルツボ材とすることができることを確認した。また、この製造方法については、公知のシラン化合物の直接火炎法によって製造した水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上である合成石英ガラス部材を粉碎して得た合成石英ガラス粉を、真空中に 1,500～1,900℃で電気熔融し、成型すればこのような物性をもつ合成石英ガラス部材を容易に得ることを見出して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0006】

【作用】本発明は高温における粘性の高い高粘性合成石英ガラス部材およびその製造方法に関するものであり、この高粘性合成石英ガラス部材は前記したように、水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で歪点が 1,130℃以上、水酸基含有量および塩素含有量が1 ppm 以下であることを特徴とするものであり、この製造方法は水素分子含有量が 1×10^{17} molecules/cm³ 以上であるシラン化合物の直接火炎法で製造された合成石英ガラス部材を粉碎した合成石英ガラス粉末を真空中で1,500～1,900℃で電気熔融し、成型することを特徴とするものであるが、この合成石英ガラス部材には 1,400℃における粘度が 10^{10} ポイズ以上になるという高粘性をもつものになるので、シリコン単結晶引き上げ用ルツボ、半導体治具用部材として使用することができ、この製造方法によればこのような物性をもつ合成石英ガラス部材を容易に得ることができるという有利性が与えられる。

【0007】まず、本発明者らはシリコン単結晶中に欠陥として存在するシリコンのダングリングボンド（Si・）によるライフタイム低下の抑制を図る方法について

5

(塩素量の測定) 中性子を試料に衝撃させて核反応を起こさせ、 γ 線を検出して塩素の含有量を求めた。

使用機器…立教大学原子炉IRIGA-II型、高純度Ge検出器、マルチチャンネル波高分析器。

【0015】(水素分子含有量) ラマン分光光度計を用いて行なったが、これは日本分光工業社製のラマン分光光度計・NR 1,100を用いて、励起波長 488nmのArレーザー光で出力 700mW、浜松ホトニクス社製のホトマル・R943-02を使用するフォトカウンティング法で行なった。なお、この水素分子含有量はこのときのラマン散乱スペクトルで 800 cm^{-1} に観察される SiO_2 の散乱バンドと水素の 4,135-4,140 cm^{-1} に観察される散乱バンドの面積強度比を濃度に換算して求めた。また、換算定数は文献値 4.135 cm^{-1} /800 $\text{cm}^{-1} \times 1.22 \times 10^{21}$ (Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol.46、No.6、PP987-991, June, 1987)を使用した。

10

*

$$\eta \text{ (ポイズ)} = \frac{980 \times W \text{ (g)} \times L \text{ (cm)} \times \Delta t \text{ (秒)}}{3 \times A \text{ (cm)} \times B \text{ (cm)} \times \Delta L \text{ (cm)}}$$

A=0.4cm、B=0.2cm、L=4.0cm、W=500g、
 Δt =測定時間(秒)、 ΔL =伸び量(cm)

【0018】実施例1~2、比較例1~3

酸素ガス19Nm³/時および水素ガス30Nm³/時で形成した酸素火炎中に、四塩化けい素 2,000g/時を導入し、火炎加水分解で発生したシリカ微粒子を回転している耐熱性基体に堆積すると同時に熔融させて、直径 120mm、長さ 500mmの石英ガラスインゴットを製造したが、このときに供給する酸素、水素ガスのバランスを制御して作製する合成石英ガラス中の水素分子含有量を変化させて実施例1~2、比較例1~2の合成石英ガラス部材を作製すると共に、天然石英ガラス製のものを比較例3とし、これらの水素分子含有量、OH基含有量、塩素含有量をしらべたところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。

【0019】について、この合成石英ガラスインゴットをジョークラッシャー、ディスクミルを用いて粉碎し、篩別して粒度が 400~600 μm の石英ガラス粉とし、これを磁選してから20% HClに2時間浸漬して精製したの※

6

*【0016】(歪点の測定) 熱特性の代表的なものである歪点、徐冷点をもって粘性について示す。歪点は粘度が 4×10^{14} ポイズ ($\log \eta = 14.5$) のときの温度で示した。(朝倉書店「ガラスハンドブック」P 637参照) 狭い温度範囲では、 $\log \eta$ の絶対温度の逆数に対するプロットは直線関係にあるので、1,100 $^{\circ}\text{C}$ 、1,150 $^{\circ}\text{C}$ 、1,200 $^{\circ}\text{C}$ 、1,250 $^{\circ}\text{C}$ 、1,300 $^{\circ}\text{C}$ において伸び量 ΔL を測定し(Fiber-elongation法により)、各 η (ポイズ)を求めた。これを $\log \eta$ (縦軸)と絶対温度(横軸)の逆数にプロットし、直線を求める。そして、この直線より $\log \eta = 14.5$ に相当する温度を歪点として求めた。

【0017】(粘性の測定) $4 \times 2 \times 40\text{mm}$ の試料に熱を加え、 $\Delta t = 120 \sim 3,000$ 秒における試料の ΔL (cm)を求め、以下の式を用いて粘性を求める(Fiber-elongation法)。

※ち水洗し、ついで 10^{-2} Torr以下の真空下で 1,100 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱したのち、昇温して 1,900 $^{\circ}\text{C}$ に10分間加熱して熔融し、得られた合成石英ガラス部材についての物性をしらべたところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。また、この合成石英ガラス部材についてはこれから合成石英ルツボを作成したのち、この水素分子含有量、Si融液中にルツボ片(10 \times 30 \times 100mm)を 1,450 $^{\circ}\text{C}$ で12時間浸した後のルツボ片の溶損量から溶損速度(ディッピングテスト)およびシリコンウエーハにした時のライフタイムを測定したところ、表2に示したとおりの結果が得られ、水素分子を多く含有している方がシリコンのライフタイムが向上する点から電子移動度の向上が図れ、またシリコン融液への溶解量が少ない点から製造歩留りの向上の図れることが確認された。

【0020】

【表1】

項目 例No.	7 処 理 前			8 処 理 後			
	水素分子含有量 molecules/cm ³	OH基量 ppm	塩素量 ppm	水素分子含有量 molecules/cm ³	OH基量 ppm	塩素量 ppm	歪 点 (°C)
実施例 1	5×10^{18}	600	70	8×10^{18}	<1	<1	1,132
実施例 2	1×10^{18}	850	50	2×10^{18}	<1	<1	1,130
比較例 1	5×10^{17}	1100	40	$<1 \times 10^{18}$	<1	<1	1,130
比較例 2	1×10^{18}	1100	50	$<1 \times 10^{18}$	<1	<1	1,131
比較例 3 (天然)	$<1 \times 10^{18}$	150	n.d	$<1 \times 10^{18}$	<1	<1	1,130

【表2】

項目 例No.	ルツボ形成後 水 素 量 molecules/cm ³	ディッピングテスト 溶 損 速 度 (μg/cm ² ·sec)	シリコンの ライフタイム *	備 考
実施例 1	8×10^{18}	0.85	○	合成石英
実施例 2	2×10^{18}	0.94	○	
比較例 1	$<1 \times 10^{18}$	1.11	×	
比較例 2	$<1 \times 10^{18}$	1.21	×	

(註) * ライフタイム (時間) ○>○>>×

【0021】

【発明の効果】本発明の合成石英ガラス部材は高粘性であるためにシリコン単結晶引き上げ用ルツボ、半導体治具用として有用とされるという有利性をもつものであり、この製造方法によればこれがシラン化合物の直接火炎法によって製られるので金属不純物含有量の極めて少*

*なく、水素分子含有量が 1×10^{16} molecules/cm³ 以上で歪点が1,130°C以上、水酸基含有量、塩素含有量が1 ppm以下のものとなるので高粘性で、シリコン単結晶の結晶欠陥発生を防止する水素分子供給体とすることができ合成石英ガラス部材を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 滝田 政俊

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

L9: Entry 20 of 41

File: DWPI

Feb 20, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-167122

DERWENT-WEEK: 199617

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Highly viscous synthetic quartz glass for crucibles or jigs in semiconductor prodn. - has specified hydrogen@, hydroxyl and chlorine concn. and distortion temp. and contains few impurities

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SHINETSU CHEM IND CO LTD

CODE

SHIE

PRIORITY-DATA: 1994JP-0183195 (August 4, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 08048532 A</u>	February 20, 1996		005	C03B020/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08048532A	August 4, 1994	1994JP-0183195	

INT-CL (IPC): C03B 19/09; C03B 20/00; C03C 3/06; C30B 15/10; H01L 21/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08048532A

BASIC-ABSTRACT:

Highly viscous synthetic quartz glass contains H2 in an amt. of at least 1x10¹⁶/cm³, up to 1 ppm OH gps., up to 1 ppm Cl, and has a distortion temp. of above 1130deg.C.

Prodn. of the quartz glass is also claimed, where source quartz glass which contains H2 in an amt. of at least 1x10¹⁶ mols/cm³ is pulverised; the source quartz glass is classified, washed, and fused at 1500-1900deg.C in vacuum; then the melt is moulded. The source quartz glass is prepd. from silane cpds. using the direct flame technique.

USE - Used for crucibles or jigs for the prodn. of silicon single crystals and other semiconductors.

ADVANTAGE - The quartz glass contains extremely reduced amts. of metal impurities. The crucible of the quartz glass works as a H2 supplier and reduces the development of defects in silicon single crystals.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH VISCOSITY SYNTHETIC QUARTZ GLASS CRUCIBLE JIG SEMICONDUCTOR
PRODUCE SPECIFIED HYDROGEN@ HYDROXYL CHLORINE CONCENTRATE DISTORT TEMPERATURE
CONTAIN IMPURE

DERWENT-CLASS: E36 L01 L03 U11

CPI-CODES: E31-P01; E31-P03; L01-A05; L04-D09;

EPI-CODES: U11-C02A1;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M424 M720 M781 M903 M904 M910 N104 N515

Q452 Q454

Specific Compounds

01694P 01694U

Registry Numbers

1694P 1694U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1694P ; 1694U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-052532

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-140584

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)